

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-256651

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月24日

C 08 L 75/04
C 08 G 18/83NFS
NGV7602-4J
7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 安定性、耐久性に優れる変性ポリウレタン水分散液

⑮ 特 願 昭62-89776

⑯ 出 願 昭62(1987)4月14日

⑰ 発 明 者 玉 木 淑 文 大阪府泉大津市条南町4-17-310

⑱ 発 明 者 竹 川 久 男 大阪府泉南市信達市場31-367

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

明 細 書

1. 発明の名称

安定性、耐久性に優れる変性ポリウレタン
水分散液

2. 特許請求の範囲

(1) オキシエチレン単位のみ、またはオキシエチレン単位と、オキシプロピレン単位およびオキシブチレン単位のうち少なくとも一種を構成単位とするポリオキシアルキレン残基ならびにカルボキシル基を含有し、かつ前記ポリオキシアルキレン残基の分子量が1,000~20,000でオキシエチレン単位の含有量が0.5~30重量%であるポリウレタン水分散液(A)を、前記カルボキシル基に対して化学量論的当量以下の、分子内に少なくとも2個以上のオキシラン環またはアジリジン環を有するポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物(B)で変性してなることを特徴とする安定性、耐久性に優れる変性ポリウレタン水分散液。

(2) オキシエチレン単位の総重量がポリオキシア

ルキレン残基の60重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の変性ポリウレタン水分散液。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、繊維・合皮製品用処理剤、接着剤、被覆剤、塗料、インキ用ビヒクルとして有用な高分子量のポリウレタン樹脂の水分散液に関するものであり、貯蔵安定性、機械的安定性ならびに他樹脂、各種薬剤、充填剤等との併用安定性に優れ、しかも各種基材に対する密着性、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性等の耐久性に優れた性能を有するポリウレタン水分散液に関する。

〔従来の技術およびその問題点〕

近年、公害、環境汚染等の観点から、従来の有機溶剤系樹脂にかわって、水系樹脂に対する関心が高まってきているが、その中でも水系ポリウレタン樹脂はその優れた機械的性質から、例えば、特公昭49-16601号公報、特開昭47-11938号公報あるいは繊維、27、481(1975)に挙げられるような人工皮革、繊維用処理剤としての用途の他に、塩

ビ基材あるいはガラス用接着剤として中広い分野で使用されてきた。

かかるポリウレタン水分散液は水に安定に分散させるために、ポリウレタン中に塩形成能力のある化合物、例えばカルボキシル基、スルホン酸基等を有する化合物が導入されている。

しかしながら、このような塩形成基のみによって水性化されたポリウレタン樹脂は、イオン性を有しているために多価金属塩等各種塩類、酸等の影響を受け易く、このため他樹脂、各種薬剤、充填剤等との併用性が著しく劣るという欠点を有している。

またかかるポリウレタン水分散液から得られる乾燥皮膜は、特に耐水性、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性等の耐久性のほか、高度の強靱性、接着性等が不足しており、実用レベルの諸物性を引き出すために、一般にメラミン樹脂、エポキシ樹脂、アジリジン化合物等の架橋剤を配合して実用に供される。

しかし、従来、上記架橋剤、および必要に応じ

て架橋促進用の触媒を配合して使用する場合には、架橋剤が経時的に反応して配合液の粘度が上昇し、最終的にゲル化するため、可使用時間（ポットライフ）が制限されるという制約がある。また、前記架橋剤を含む配合液を用いて加工して乾燥した後、通常は架橋剤とポリウレタン樹脂の架橋反応を完結させるために熱処理を施す必要があり、このように架橋剤を配合して使用する場合には、ポットライフ、熱処理等の使用上の制約が多く、用途が限定されるという問題があった。

〔問題点を解決するための手段〕

かかる観点から本発明者らは上記欠点を克服した、併用安定性および耐久性に優れるポリウレタン水分散液につき鋭意研究を行った結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明はオキシエチレン単位のみ、またはオキシエチレン単位と、オキシプロピレン単位およびオキシブチレン単位のうち少なくとも一種を構成単位とするポリオキシアルキレン残基ならびにカルボキシル基を含有し、かつ前記ポリオ

キシアルキレン残基の分子量が 1,000~20,000でオキシエチレン単位の含有量が 0.5~30重量%であるポリウレタン水分散液(A)を、前記カルボキシル基に対して化学量論的当量以下の分子内に少なくとも2個以上のオキシラン環またはアジリジン環を有するポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物(B)で変性してなることを特徴とする安定性、耐久性に優れる変性ポリウレタン水分散液を提供するものである。

本発明に用いられるポリウレタン水分散液(A)は固形分含量が好ましくは5~60重量%、より好ましくは10~50重量%の好ましくは乳化剤を含まない自己分散型の水分散液であり、かつポリウレタン骨格に結合したオキシエチレン単位のみ、またはオキシエチレン単位と、オキシプロピレン単位およびオキシブチレン単位のうち少なくとも一種とを構成単位とするポリオキシアルキレン残基ならびにカルボキシル基を有するポリウレタン水分散液である。

本発明のポリウレタン樹脂にポリオキシアルキ

レン残基を導入する方法としては、従来公知のいかなる方法でも良く、例えばポリエチレングリコール、オキシエチレン単位と、オキシプロピレン単位およびオキシブチレン単位のうち少なくとも一種とを構成単位とするポリオキシアルキレングリコールおよび／またはこれらポリオールモノアルキルエーテルをウレタン化反応の際に他の原料と共に共重合する方法、および前記ポリオキシアルキレングリコールおよび／またはこれらポリオールモノアルキルエーテルを共重合して得られるポリエステル、ポリエステルアミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール等をポリオールの1成分として使用方法等が挙げられる。前記ポリオキシアルキレングリコールおよびこれらポリオールモノアルキルエーテルとしては、炭素数2~10のグリコールあるいは炭素数1~20のモノアルコールを開始剤としてエチレンオキシド単独あるいは、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、ブチレンオキシドまたはテトラヒドロフランを常法によりブロック

あるいはランダムに付加重合したものが挙げられるが、特に一官能のポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

ポリウレタン樹脂中のポリオキシアルキレン残基の分子量は1,000~20,000、好ましくは2,000~15,000である。

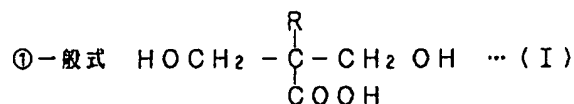
残基の分子量が1,000よりも小さい場合は、得られるポリウレタン樹脂の水分散化力が低下、あるいは最終的に得られるポリウレタン水分散液の安定性が不十分となり、逆に20,000を超える場合はポリイソシアネート化合物との反応性が低下することにより、この場合もやはり水分散化力あるいは安定性が低下する。

オキシエチレン単位の総重量の割合はポリウレタン水分散液(A)中のポリウレタン樹脂固形分中に0.5~30重量%、好ましくは1~20重量%の範囲で含まれていなければならない。オキシエチレン単位の総重量の割合が0.5重量%より少ない場合は、得られるポリウレタン樹脂の水分散化力の低下あるいは最終的に得られるポリウレタン水分

散液の安定性、特に機械的安定性が低下するため好ましくなく、逆に30重量%より多い場合は、最終的に得られるポリウレタン水分散液から得られる乾燥皮膜の耐水性、耐薬品性の低下が著しくなるため不適当である。

また、ポリオキシアルキレン残基中のオキシエチレン単位の総重量の占める割合は60重量%以上であることが好ましく、より好ましくは70重量%以上である。ポリオキシアルキレン残基中のオキシアルキレン単位の総重量の割合が60重量%よりも小さい場合はポリオキシアルキレン残基の親水化度が低下し、得られるポリウレタン樹脂の水分散化力の低下あるいは最終的に得られるポリウレタン水分散液の安定性、特に機械的安定性が低下することがある。

ポリウレタン樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては従来公知のいかなる方法でもよく、例えば



〔式中Rは1~3個の炭素原子を有するアルキル基を示す〕

で表される化合物をポリエステルを合成する際にグリコール成分として共重合して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを使用する方法、あるいは

②鎖伸長剤として、前記一般式(I)で代表されるペンダントカルボキシル基含有鎖伸長剤を使用する方法等が挙げられ、かかる一般式(I)で表わされる化合物としては、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール古草酸等が挙げられる。

また、上記以外のカルボキシル基の導入方法としては、特公昭52-3438号公報(2個のカルボキシル基含有芳香族ジアミンを鎖伸長剤として使用する方法)、特開昭57-165420号公報(ポリヒドロキシ化合物とジカルボン酸無水物とからの半エ

ステルを鎖伸長剤として使用する方法)、特公昭53-7479号公報(イソシアネート末端プレポリマーに過剰のポリアルキレンポリアミンを反応させてポリウレタンウレアポリアミンとした後、無水トリメリット酸を付加させる方法)、特公昭52-40677号公報(多価アルコールと多塩基酸から高酸価のポリエステル中間体を合成し、ヒドロキシル基の当量以下のポリイソシアネートと反応させる方法)等が挙げられる。

このようにして得られるポリウレタン水分散液中に含まれるカルボキシル基の含有量は、安定なポリウレタン水分散液(A)を得ることができ、さらにポリエポキシ化合物あるいはポリアグリジン化合物との反応により、皮膜形成性を維持しながら架橋効果を発現させうるのに必要な範囲にあるのが好ましく、ポリウレタン樹脂に対して0.5~20重量%(固形分比)が好ましい。また、かかるカルボキシル基を中和する為に用いられる塩基としては、アンモニア、有機アミン類、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物等が挙げら

れる。

本発明のポリウレタン水分散液(A)の製造において用いられるポリオールは分子量 200~10,000、好ましくは 300~5000のものが好ましく、従来公知のポリエステル、ポリエーテルのほかポリカーボネート、ポリエステルアミド、ポリアセタール、ポリチオエーテル、ポリブタジエングリコール等が挙げられる。

ポリエステルとしては前記ポリオキシアルキレングリコールおよび/またはこれらポリオールのモノアルキルエーテルの他にエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ヒドロキノンおよびそれらのアルキレンオキシド付加体等の

グリコール成分とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸およびこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸およびこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルのほかε-カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルおよびこれらの共重合ポリエステルが挙げられる。

ポリエーテルとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、

1,2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、蔗糖、アコニット酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、燐酸、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1,2,3-プロパントリチオールなどの如き活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレンなどのモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したものが挙げられる。

上記ポリオールと共に使用される鎖伸長剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタン

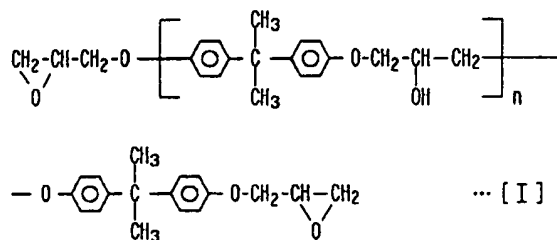
ジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の如きグリコール類；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、イソホロンジアミン等の如きジアミン類；およびヒドラジン類、酸ヒドラジド類等が挙げられる。

本発明のポリウレタン水分散液(A)の製造において使用されるポリイソシアネート化合物としては、例えば 2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシ

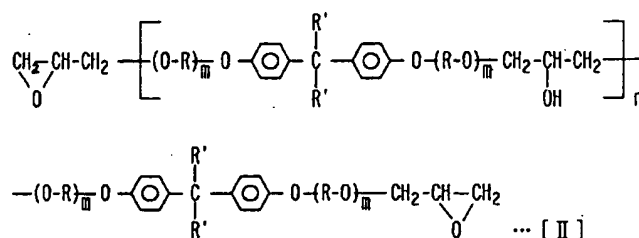
アネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

(以下余白)

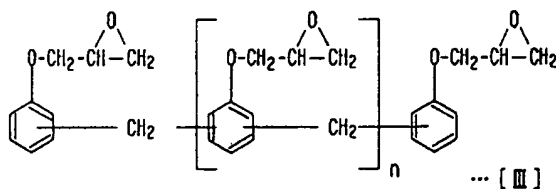
本発明において用いられる分子内に少なくとも2個以上のオキシラン環を有するポリエポキシ化合物としては、例えば構造式〔I〕：



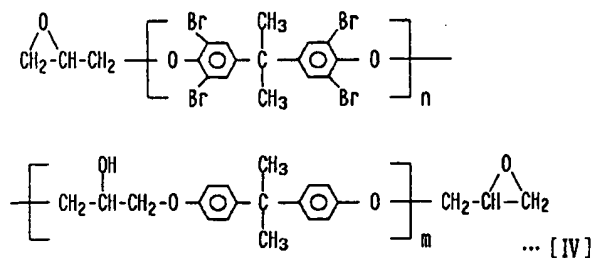
で表されるエピクロルヒドリン・ビスフェノールA型エポキシ樹脂、構造式〔Ⅱ〕：


$$(R: -CH_2CH_2-, -CH_2CH(CH_3)-, R': -H, -CH_3)$$

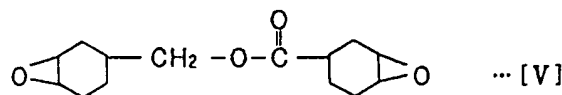
で表される鎖状エポキシ樹脂、構造式〔Ⅲ〕



で表されるノボラック型エポキシ樹脂、構造式〔IV〕：



で表される難燃型エポキシ樹脂、構造式〔V〕：



で代表されるような環状脂肪族エポキシ樹脂、ダイマー酸系ジグリシジルエステル等およびこれらの有機溶剤溶液が挙げられる。また、上記ポリエポキシ化合物にノニオン系、アニオン系乳化剤を加えて水中に乳化分散したエポキシ樹脂エマルジョンあるいはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、3-メチルペンタントリオール、ポリグリセリン、ソルビトール、グリセリンエチレンオキシド付加物等のポリヒドロキシ化合物のポリグリシジルエーテル；コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸等のジカルボン酸のジグリシジルエステル等の水溶性エポキシ樹脂が挙げられる。これらのうちで本発明の製造方法において好適なのは液状もしくはエマルジョンタイプのポリエポキシ化合物である。

本発明において用いられる分子内に少なくとも

2個以上のアジリジン環を有するポリアジリジン化合物としては、例えば 2,4,6-トリス(1'-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、 ω -アジリジニルプロピオン酸-2,2-ジヒドロキシメチル-ブタノールトリエステル、2,4,6-トリス(2-メチル-1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2-エチル-1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、4,4'-ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、ビス(2-エチル-1-アジリジニル)ベンゼン-1,3-ジカルボン酸アミド、トリス(2-エチル-1-アジリジニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸アミド、ビス(2-エチル-1-アジリジニル)セバシン酸アミド、1,6-ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ヘキサン、2,4-ジエチレンウレイドトルエン、1,1'-カルボニル-ビス-エチレンイミン、ポリメチレン-ビス-エチレンユリア($C_2 \sim C_4$)、N,N'-ビス(4,6-ジエチレンイミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ヘキサメチレンジアミン等が挙

げられる。

本発明におけるポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物の使用量は、最終的に得られるポリウレタン樹脂に各種耐久性を付与するために重要であり、これらの化合物中のエポキシ基またはアジリジニル基の量がポリウレタン水分散液(A)中に含まれるカルボキシル基の当量以下、すなわち〔エポキシ基あるいはアジリジニル基〕/カルボキシル基 ≤ 1 (当量比)を満足する範囲内であることが必要であり、好ましくは0.01~1(当量比)である。エポキシ基あるいはアジリジニル基のカルボキシル基に対する割合が0.01当量比未満では最終的に得られるポリウレタン水分散液の耐久性、例えば耐熱性、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性等の向上効果が低い場合がある。また、逆に、1当量比を超えるとカルボキシル基に対して過剰のポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物が残留するため、反応中に凝集物が発生したりあるいは完全にゲル化したり、また得られる変性ポリウレタン水分散液の経時的安定

性が不良となるので不適當である。

本発明の変性されたポリウレタン水分散液を得る方法としては、本発明で変性すべきポリウレタン水分散液(A)に前記ポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物を添加し、攪拌下に充分均一に混合分散させた後、必要に応じて100℃まで加熱して反応を完結させる。この際、反応温度は任意に選ぶことができるが好ましくは20~80℃である。反応が完結するまで、攪拌するのが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明の方法により得られる変性ポリウレタン水分散液は、従来のポリウレタン水分散液と同様に、塩ビ、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン等の各種プラスチック；繊維製品、合皮製品あるいはアルミニウム、銅、鉄等の金属、紙、木材、ガラス等との接着性、皮膜形成性に優れるだけでなく、水分散液の貯蔵安定性、機械的安定性が極めて良好であり、更に各種アクリル系エマルジョン、合成ゴム系ラテックス等の水性樹脂、防炎剤、

難燃剤、帯電防止剤、カップリング剤、有機・無機系の顔料あるいは水酸化アルミニウム、炭カル等の充填剤との併用安定性に優れている。

また従来のポリウレタン水分散液のように架橋剤を使用しなくても優れた機械的強度、耐水性、耐溶剤性、アルカリ等の耐薬品性、耐熱性等の耐久性を有している。

従って従来の架橋剤を使用する場合に問題となったようなポットライフ、高温熱処理等の制約を受けることなくあらゆる用途に展開することが可能であり、例えば、繊維・合皮製品の処理剤、各種基材に対する接着剤、被覆剤、水性塗料、水性インキ、あるいは集束剤として巾広く用いることができる。かかる広範囲な用途への適用を可能とするところの基礎となる優れた効果は、皮膜の軟化温度(高化式フローテスターによる流動開始温度)より、はるかに低温の条件にて均一強靱な皮膜を形成し得る点にあり、予測できない効果である。

以下、実施例により本発明を更に説明するが、

本発明はこれに限定されるものではない。なお、本発明は特に断りのない限り部および%は重量基準である。

参考例 1

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で、窒素ガスを導入しながらイソフタル酸 1660部、ヘキサメチレングリコール 3304部、ネオペンチルグリコール 1352部およびジブチル錫オキサイド 0.5部を仕込み 180～220℃で5時間エステル化した後、酸価 0.5になるまで 230℃で6時間重縮合反応を行った。120℃まで冷却し、アジピン酸 5840部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 2010部を加え、再び 170℃に昇温し、この温度で20時間反応させ、水酸基価 54.2、酸価 68.6のペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。

上記ポリエステルポリオール 1035部および分子量 6000のポリオキシエチレンモノメチルエーテルグリコール 60部を減圧下 100℃で脱水し、その後 70℃まで冷却した後、酢酸エチル 414部を加え、

溶液と反応させ、減圧下に溶剤を除き不揮発分 40%、pH 7.8 の乳白色水分散液を得た。

参考例 3

参考例 1 と同様の方法で分子量 1000 のポリプロピレングリコール 850部、分子量 3000 のグリセリンベースの 3 官能ポリプロピレングリコール 150部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 134部、 $\text{HO}-(\text{X})-\text{C}_4\text{H}_9$ で表されるエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマー（分子量 6000、ポリオキシエチレン部分の割合 70 重量%） 100部、トリレンジイソシアネート 422部を酢酸エチル／メチルエチルケトン = 50/50（重量比）中で反応させてプレポリマー化した後、無水ピペラジン 77.9部、トリエチルアミン 101部の水溶液と反応させ、減圧下に溶剤を除き不揮発分 30%、pH 7.7 の乳白色水分散液を得た。

参考例 4

参考例 1 と同様の方法でテレフタル酸／イソフタル酸／アジピン酸／エチレングリコール／ネオ

充分攪拌混合した。次いでトリレンジイソシアネート 141部を加えて 70℃で 4 時間反応させ、得られた末端イソシアネート基のプレポリマーにメチルエチルケトン 829部を加えて希釈した。得られたプレポリマー溶液を、2620部の水に溶解させた 18.0部のエチレンジアミン、127.8部のトリエチルアミンと反応させた後、更に減圧下に溶剤を除き不揮発分 30%、pH 8.0 の半透明コロイド状水分散液を得た。

参考例 2

参考例 1 と同様の方法で 1,6-ヘキサジオール／ネオペンチルグリコール／アジピン酸（モル比で 50/50/100）からなる分子量 2000 のポリエステルポリオール 1810部、1,6-ヘキサジオール 188.2部、分子量 3000 のポリオキシエチレンモノオクチルエーテルグリコール 130部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 469部、ヘキサメチレンジイソシアネート 1420部をメチルエチルケトン中で反応させてプレポリマー化した後エチレンジアミン 145.7部とトリエチルアミン 353.5部の水

ペンチルグリコール（モル比で 30/30/40/50/50）からなる分子量 2000 のポリエステルポリオール 2000部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 134部、分子量 6000 のポリオキシエチレンモノメチルエーテルグリコール 230部、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 521部をメチルエチルケトン中で反応させウレタン化した後、アンモニア水で中和して、不揮発分 25%、pH 7.5 の半透明コロイド状水分散液を得た。

参考例 5

参考例 3 の分子量 6000 のエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマーの代りに、分子量 550 のポリオキシエチレンモノメチルエーテルを使用した以外は参考例 3 と同様の方法で、不揮発分 30%、pH 7.7 の乳白色水分散液を得た。

参考例 6

参考例 4 の分子量 6000 のポリオキシエチレンモノメチルエーテルグリコールを 230部から 82部に代え、それに伴って 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを 521部から 517部に代える

以外は参考例4と同様の方法で、不揮発分25%、pH7.5の半透明コロイド状水分散液を得た。

実施例1

温度計、攪拌機を備えた反応器中に参考例1で得られたポリウレタン水分散液1000部を仕込み、攪拌しながらエピクロン 850(大日本インキ化学工業株式会社製、平均エポキシ当量 189)を第1表の割合で添加し、60℃で12時間反応させ、変性ポリウレタン水分散液を得た。得られた水分散液、ならびにこの水分散液をポリプロピレンシート上にフィルム状に延ばして80℃で乾燥して得られたフィルムについて下記テストを行い、第1表に示すような結果を得た。

(1) 機械的安定性

マーロン安定度試験機により測定した。

(2) 併用安定性

変性ポリウレタン水分散液 100gに対し10%食塩水1部を加え、水分散液の併用安定性を評価した。

(3) 放置安定性

トを行った結果を表-1に示す。

比較例3

参考例4のポリウレタン水分散液に対して、ポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物による変性を行わずにそのままテストした結果を表-1に示す。

(以下余白)

変性ポリウレタン水分散液を25℃で6ヶ月間放置した後の外観を評価した。

(4) 皮膜強伸度

フィルムをダンベル2号形で打ち抜き島津製作所製オートグラフS-100にて引張強度300mm/minで測定した。

(5) 流動開始温度

フィルムを高化式フローテスター(1mmφ×1mm)にて荷重10kg下で室温から、3deg/minのスピードで昇温し、測定した。

(6) 耐薬品性

フィルムを5cm×5cmに切り取り、各種溶剤、薬品中に24時間浸漬後の面積膨潤率にて測定した。

$$\text{面積膨潤率}(\%) = \frac{\text{浸漬後の面積}(cm)}{25(cm)} \times 100 - 100$$

実施例2～4, 比較例1, 2

実施例1と同様に、参考例2～6のポリウレタン水分散液を使用して得られる水分散液ならびにこの水分散液から得られるフィルムについてテス

表 - 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリウレタン水分散液 (A)	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	参考例 4
(A) 中のポリオキシアルキレン 残基の分子量	6000	3000	6000	6000	550	6000	6000
(A) 中のポリオキシエチレン 単位の含有量 (wt%)	4.8	3.1	4.2	8.0	5.8	0.3	8.0
ポリエポキシ化合物あるいは ポリアジリジン化合物 (部)	エピクロン 850	ケミタイト ^{*1)} PZ-33	デナコール ^{*2)} EX-320	エピクロン 850	デナコール ^{*2)} EX-320	エピクロン 850	—
エポキシ基あるいはアジリジン基 ／カルボキシル基 (当量比)	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	0.8	0
機 械 的 安 定 性	良 好	良 好	良 好	良 好	不良 (ブツ発生)	不良 (ブツ発生)	良 好
併 用 安 定 性	"	"	"	"	不良 (")	不良 (")	"
放 置 安 定 性	"	"	"	"	良 好	良 好	"
皮 膜 強 伸 度							
抗 張 力 (kg/cm ²)	620	510	480	390	460	370	130
伸 度 (%)	450	420	340	360	350	390	450
流 動 開 始 温 度 (℃)	> 250	235	240	225	230	190	65
耐 薬 品 性							
40℃ 温 水	2	0	1	0	2	1	10
ト ル エ ン	7	9	18	12	19	15	半 溶 解
メチルエチルケトン	25	19	29	21	31	28	溶 解
5%苛性ソーダ水溶液	1	1	0	0	0	2	"

*1) ケミタイト PZ-33 (日本触媒化学精製、アジリジン当量 142)

*2) デナコール EX-320 (長瀬産業精製、エポキシ当量 130)

以上の如く、本発明の変性ポリウレタン水分散液はいずれも優れた物性を有することが認められる。

代理人弁理士 舘 野 千 恵 子